

Rec'd PCT/PTO 15 APR 2005

10/531641
PCT/JP03/13170

#2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.11.03

RECEIVED
04 DEC 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-175699
[ST. 10/C]: [JP2003-175699]

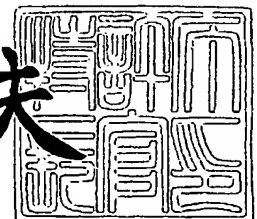
出 願 人
Applicant(s): 日本電気硝子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00084

【提出日】 平成15年 6月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 13/00

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社
社内

 【氏名】 杉山 基美

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社
社内

 【氏名】 西堀 真治

【特許出願人】

 【識別番号】 000232243

 【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

 【代表者】 森 哲次

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010559

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス繊維及びガラス繊維強化樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～1.0%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～2.0%、 ZrO_2 0.1～1.0%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO / CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラスからなり、表面にシランカップリング剤と、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂とを含有する集束剤が塗布されてなるガラス繊維。

【請求項2】 シランカップリング剤が、メタクリルシラン及びウレイドシランを含む請求項1に記載のガラス繊維。

【請求項3】 集束剤中に、固形分換算でメタクリルシランを0.2～1.0質量%含有し、ウレイドシランを0.05～0.6質量%含有する請求項2に記載のガラス繊維。

【請求項4】 シランカップリング剤が、エポキシシラン及びウレイドシランを含む請求項1に記載のガラス繊維。

【請求項5】 集束剤中に、固形分換算でエポキシシランを0.2～1.0質量%含有し、ウレイドシランを0.05～0.6質量%含有する請求項4に記載のガラス繊維。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のガラス繊維を補強材として用いてなるガラス繊維強化樹脂。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載のガラス繊維を補強材として用いてなるFRPロッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はガラス繊維、ガラス繊維強化樹脂及びFRPロッドに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、 ZrO_2 又は TiO_2 は、ガラス繊維に使用されるガラスの耐アルカリ性、耐酸性又はガラスの機械的強度を向上させる成分であることが知られている。しかしながら、 ZrO_2 又は TiO_2 を多量に含むと、ガラスの失透温度が高くなり、200～800個の小孔を底に開けたブッシングと呼ばれる白金製のポットを用いて紡糸する際に、ブッシングの底に失透物が析出し、ブッシングからのガラスフィラメントの引き出しが妨げられ、糸切れが発生しやすくなる。

【0003】

また、一般にガラス繊維を工業的に大量生産するには、繊維化に適正な温度、いわゆる紡糸温度（融液粘度が 10^3 ポイズとなる温度）で紡糸する必要がある。すなわち、融液粘度で $10^{2.5}$ ポイズとなる温度、いわゆるガラス繊維化可能温度を超える温度ではガラスフィラメントが切れて紡糸することはできない。また、紡糸温度よりも低い温度では、ガラスの粘度が高くなりすぎてブッシングからガラスフィラメントを引き出しにくくなる。

【0004】

しかし、たとえ紡糸温度であっても、ブッシングの底に失透物が析出すると、ブッシングからのガラスフィラメントの引き出しが妨げられ、糸切れが発生しやすくなる。

【0005】

したがって、 ZrO_2 又は TiO_2 を多量に含むガラス繊維を、失透物が析出することなく、工業的に大量生産するためには、ガラスの失透温度（ T_Y ）が紡糸温度（ T_X ）を越えず、かつ、その差（ $T_X - T_Y$ ）が少なくとも 70°C 以上となる特性を有するようにガラスの失透温度を下げる必要があるとなる。

【0006】

ZrO_2 又は TiO_2 を多く含有しながら、ガラスの失透温度を低下させ、紡糸温度と失透温度との差が 70°C 以上となるガラス組成物として、ガラスの失透性を抑制する成分であるアルカリ金属酸化物を含有させたガラス組成物（例えば、特許文献1参照）や、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 等を含有させたガラス組成物が開示さ

れている（例えば、特許文献 2 ～ 4 参照。）。

【0007】

【特許文献 1】

特開平 5-85767 号公報

【特許文献 2】

特開平 10-120438 号公報

【特許文献 3】

特公平 8-25771 号公報

【特許文献 4】

特許第 2617632 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年北米の寒冷地方を中心に橋などの大型コンクリート構造物の老朽化が進んでおり、問題となっている。すなわち、寒冷地方では、橋に雪、雨等が降って、橋が凍結すると、融雪剤を多量に使用して、雪や氷を溶かすため、橋のコンクリート補強材として使用されている鉄筋が、融雪剤中の塩化物イオンによりさびつき、補強材としての強度が低下し、コンクリートが急激に老朽化している。

【0009】

また、日本においてもトンネル等のコンクリート壁に亀裂が入り、鉄筋がさびて、コンクリートの破片がはがれ落ちるなど、大事故の原因となる虞があることが指摘されている。

【0010】

このため、土木建築業界では、さびつきによるコンクリートの急激な老朽化を促進させる鉄筋の代替材が注目されており、例えば、ガラス繊維や、ガラス繊維を樹脂で固めた FRP ロッド等がその代替材として検討されている。これらの用途に用いられるガラス繊維は、強いアルカリ性を示すコンクリートに埋没されるため、耐アルカリ性を有し、大型のコンクリート構造物を支えるための機械的強度が必要となる。

【0011】

特許文献1に開示されたガラス組成物は、耐アルカリ性及びガラスの機械的強度を維持するために、 ZrO_2 と TiO_2 を多量に含有し、また紡糸時の失透を抑制するために、アルカリ金属酸化物を多量に含有している。しかし、このガラス組成物は、アルカリ金属酸化物を多量に含有するため、ガラスからアルカリ金属イオンが溶出しやすく、ガラスの構造が徐々に破壊され、ガラス繊維が強度劣化を起こすことが指摘されている。また、FRPロッドの補強材として用いる場合には、ガラスから溶出したアルカリ金属イオンによりガラス繊維とマトリックス樹脂との接着が阻害され、FRPロッドの機械的強度が低下するという問題も有している。

【0012】

また、特許文献2～4に開示されたガラス組成物は、耐アルカリ性を向上させるために、 ZrO_2 及び TiO_2 を多量に含有し、また紡糸時の失透を抑制するために、 Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有する。しかし、 Nb_2O_5 や La_2O_3 は、非常に高価な成分であり、また、 SiO_2 等からなるガラス骨格構造を大きく歪ませるため、ガラスの弾性率は向上するものの、ガラスが脆くなり引張強度が著しく低下する。そのため、 Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有するガラス組成物からなるガラス繊維は、材料単価が高くなり、また、大きい応力の加わる大型コンクリート構造物の補強材としては、好適でない。

【0013】

本発明の目的は、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくく、樹脂との接着性が良好でガラス繊維強化樹脂の補強材として好適なガラス繊維、ガラス繊維強化樹脂及びFRPロッドを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 BaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を必須成分とし、 BaO/CaO の比率を適正にし、アルカリ金属酸化物を2モル%以下に抑え、マトリックス樹脂との接着性が向上する集束剤を表面に塗布するこ

とによって、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくく、樹脂との接着性が良好でガラス繊維強化樹脂の補強材として好適なガラス繊維が得られることを見出し、本発明として提案するものである。

【0015】

すなわち本発明のガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラスからなり、表面にシランカップリング剤と、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂とを含有する集束剤が塗布されてなることを特徴とする。

【0016】

また、本発明のガラス繊維強化樹脂は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラスからなり、表面にシランカップリング剤と、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂とを含有する集束剤が塗布されてなるガラス繊維を補強材として用いてなることを特徴とする。

【0017】

また、本発明のFRPロッドは、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラスからなり、表面にシランカップリング剤と、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂とを含有する集束剤が塗布されてなるガラス繊維を補強材として用いてなることを特徴とする。

【0018】

【作用】

本発明のガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラスからなり、表面にシランカップリング剤と、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂とを含有する集束剤が塗布されてなるため、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくい。すなわち、 TiO_2 と ZrO_2 を含有するため、耐アルカリ性及び耐酸性に優れるとともに、 CaO に対する BaO のモル比が適切であるため、アルカリ金属酸化物や Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有させなくても、紡糸時の失透を抑制でき、失透温度が紡糸温度を超えず、その差が70℃以上となって、ガラスの繊維化が容易となり、工業的に大量生産が可能となる。また、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないあるいは含有しても2モル%以下であるため、アルカリ金属イオンがほとんど溶出しない。さらに、シランカップリング剤がガラス繊維の表面と接着しやすく、末端に樹脂と親和性の高い官能基が導入されてなるため、ガラス繊維の表面や集束剤中に含有するポリエステル樹脂やエポキシ樹脂、又はマトリックス樹脂とも強固に結合する。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂はガラス繊維強化樹脂のマトリックス樹脂である不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂等との接着性が良好である。これらの理由により、ガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性が優れるため、本発明のガラス繊維はガラス繊維強化樹脂の補強材として好適である。

【0019】

次に本発明のガラス繊維の各成分について、上記のように限定した理由を説明する。

【0020】

SiO_2 はガラスの骨格構造を形成する成分であり、その含有量は50～60モル%である。50モル%よりも少ないと、ガラスの機械的強度が著しく低下し、60モル%よりも多いと、失透しやすくなりガラス繊維化が困難となるため好ましくない。

【0021】

Al_2O_3 はガラスを安定化させて失透を抑制する成分であり、その含有量は、0.1～10モル%、好ましくは0.2～7.5モル%である。0.1モル%よりも少ないと、失透しやすくなり、10モル%よりも多いと、耐アルカリ性が悪化するため好ましくない。

【0022】

MgO 、 CaO 、 SrO 又は BaO のアルカリ土類酸化物は、熔融性を向上させ、また、ガラスの粘度を下げ、ガラスの繊維化を容易にする成分である。 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の含量は、20～45%、好ましくは23～40%である。これらの含量が20%よりも少ないと、熔融性が悪くなり、またガラスの粘度が高くなって、ガラスの熔融が困難になる。45%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0023】

また、 MgO の含有量は、0～15%、好ましくは0～11%、 CaO が1～15%、好ましくは4～12.5%、 SrO が0～15%、好ましくは5.5～11.5%、 BaO が1～15%、好ましくは5.5～12%である。 MgO 、 CaO 、 SrO 又は BaO の各含有量が15%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。また、 CaO 、 BaO の各含有量が1%よりも少ないと、熔融性が悪くなり、またガラスの粘度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0024】

TiO_2 は、耐アルカリ性及びガラスの機械的強度を向上させる成分である。この含有量は、0.5～20%、好ましくは6.5～13%である。 TiO_2 の含有量が、0.5%よりも少ないと、ガラスの耐アルカリ性や機械的強度が得られず、20%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0025】

ZrO_2 は、耐アルカリ性、耐酸性及びガラスの機械的強度を向上させる成分である。この含有量は0.1～10%、好ましくは0.5～6.5%である。 Z

$r\text{O}_2$ の含有量が、0.1%よりも少ないと、ガラスの耐アルカリ性、耐酸性及び機械的強度が得られず、10%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0026】

Li_2O 、 Na_2O 又は K_2O のアルカリ金属酸化物は、ガラスの熔融性を向上する成分であるとともに、ガラスの粘度を調整する成分であるが、これらの含量は0~2%、好ましくは0~1%である。これらの含量が2%を超えると、ガラスからのアルカリ金属イオンの溶出が多くなるため好ましくない。

【0027】

また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、 Nb_2O_5 及び La_2O_3 の含量が0~1%であり、好ましくは Nb_2O_5 及び La_2O_3 を実質的に含有しない方がよい。これらの含量が1%を超えると、ガラスの製造コストが高くなり、またガラスが脆くなって、引張強度が低下するため好ましくない。

【0028】

CaO に対する BaO の割合、 BaO/CaO は、モル比で0.3~1.6、好ましくは0.75~1.45である。 BaO/CaO がモル比で0.3よりも小さくても、もしくは1.6よりも大きくても、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0029】

CaO に対する SrO の割合、 SrO/CaO は、モル比で0.3~2.0、好ましくは0.55~2.0である。 SrO/CaO がモル比で0.3よりも小さくても、もしくは2.0よりも大きくても、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0030】

CaO に対する MgO の割合、 MgO/CaO は、モル比で0~2.0、好ましくは0.3~1.6である。 SrO/CaO がモル比で2.0よりも大きいと、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0031】

B_2O_3 は、 SiO_2 と同様に、ガラスの骨格構造を形成する成分であり、ガラスの粘度を低くしてガラスの熔融温度を下げ熔融性を向上させる。その含有量は、0～10%であり、10%よりも多いと、失透しやすくなり、ガラスの繊維化が困難となるため好ましくない。

【0032】

本発明のガラス組成物は、上記した以外の成分に加え、 As_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 F_2 、 P_2O_5 等を適宜添加できる。

【0033】

また、 Fe_2O_3 は、0.5%までであれば含有していても構わない。

【0034】

また本発明のガラス繊維は、表面にメタクリルシラン及びウレイドシランを含む集束剤が塗布されてなると、マトリックス樹脂として不飽和ポリエステル又はビニルエステル樹脂を用いたガラス繊維強化樹脂の補強材として好適である。すなわち、メタクリルシランは、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂とガラス繊維表面との接着性を向上させ、ウレイドシランは、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂とガラス繊維表面との濡れ性を良くし、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂とガラス繊維表面との接着性の向上を助けるため、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂の機械的強度が向上し、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂がアルカリ性溶液や酸性溶液に曝されても、アルカリ性溶液や酸性溶液が浸透しにくくなるからである。

【0035】

メタクリルシランは、固形分換算で集束剤中に0.2～1.0質量%含有させることが好ましく、0.2%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。またウレイドシランは、固形分換算で集束剤中に0.05～0.6質量%含有させることが好ましく、0.05%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。

【0036】

また本発明のガラス繊維は、表面にエポキシシラン及びウレイドシランを含む

集束剤が塗布されてなると、マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いたガラス繊維強化樹脂の補強材として好適である。すなわち、エポキシシランは、エポキシ樹脂とガラス繊維表面との接着性を向上させ、ウレイドシランは、エポキシ樹脂とガラス繊維表面との濡れ性を良くし、エポキシ樹脂とガラス繊維表面との接着性の向上を助けるため、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂の機械的強度が向上し、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂がアルカリ性溶液や酸性溶液に曝されても、アルカリ性溶液や酸性溶液が浸透しにくくなるからである。

【0037】

エポキシシランは、固形分換算で集束剤中に0.2～1.0質量%含有させることが好ましく、0.2%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。またウレイドシランは、固形分換算で集束剤中に0.05～0.6質量%含有させることが好ましく、0.05%よりも少ないと上記した効果を得にくく、1.0%よりも多くても上記した効果が向上せず経済的でない。

【0038】

メタクリルシランとしては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが、エポキシシランとしては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが、ウレイドシランとしては、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランが好適である。

【0039】

ポリエステル樹脂としては、ビスフェノールA系不飽和ポリエステル樹脂、脂肪酸とグリコールから誘導される飽和ポリエステル樹脂、マレイン酸系不飽和ポリエステル樹脂等が好適である。また、エポキシ樹脂としては、分子量の小さい液状エポキシ樹脂が好適である。

【0040】

ガラス繊維に対する集束剤の付着量は、0.2～1.0質量%であると好ましく、0.2質量%よりも少ないとガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性が乏しくなり、機械的強度が向上する効果が小さく、またガラス繊維強化熱硬化性樹脂がアルカリ性溶液や酸性溶液に曝された場合に、アルカリ性溶液や酸性溶液が

浸透するのを抑制する効果が小さくなる。また、1.0質量%よりも多くても、上記した効果が向上せず、経済的でないからである。

【0041】

本発明のガラス繊維強化樹脂は、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。

【0042】

本発明のFRPロッドは、上記したガラス繊維を補強材として用いてなるため、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。そのため、コンクリートの補強材として使用される鉄筋の代替材料として好適である。

【0043】

【発明の実施の形態】

次に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0044】

表1は、本発明の実施例1～4を、表2は、比較例1～3を示す。

【0045】

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
S i O ₂			57.7	54.8	52.6	50.4	
A l ₂ O ₃			1.5	3.6	2.3	0.6	
B ₂ O ₃			—	—	—	—	
M g O			—	7.6	8.6	8.0	
C a O			9.6	7.7	7.1	9.7	
S r O			9.7	7.7	8.2	9.5	
B a O			10.0	7.6	6.5	11.6	
T i O ₂			9.6	9.2	8.6	7.0	
Z r O ₂			1.9	1.8	6.1	3.2	
L i ₂ O			—	—	—	—	
N a ₂ O			—	—	—	—	
K ₂ O			—	—	—	—	
N b ₂ O ₅			—	—	—	—	
L a ₂ O ₃			—	—	—	—	
B a O / C a O			1.04	0.99	0.92	1.20	
S r O / C a O			1.01	1.00	1.15	0.98	
M g O / C a O			0.00	0.99	1.21	0.82	
L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ O			—	—	—	—	
MgO+CaO+SrO+BaO			29.3	30.6	30.4	38.8	
ガラス 繊維	紡糸温度 T _x (°C)		1155	1162	1172	1156	
	失透温度 T _y (°C)		1084	1081	1095	1078	
	T _x -T _y (°C)		71	81	77	78	
	耐アルカリ性 (%)		0.6	0.7	0.2	0.5	
	耐酸性 (%)		0.8	1.0	0.7	0.9	
	アルカリ溶出量 (mg)		0	0	0	0	
	引張強度 (M P a)		1150	1100	1100	1050	
集束 剤 ／ 質 量 %	メタクリルシラン		0.3	0.4	—	0.6	
	エポキシシラン		—	—	0.4	—	
	ウレイドシラン		0.4	0.3	0.3	0.4	
	アミノシラン		—	—	—	—	
	ポリエステル樹脂		4	—	—	2	
	エポキシ樹脂		—	4	4	2	
	ウレタン樹脂		—	—	—	—	
F R P ロ ッ ド	マトリックス樹脂		ビニルエス テル樹脂	ビニルエス テル樹脂	エポキシ 樹脂	ビニルエス テル樹脂	
	引張強度 (M P a)	常態		1189	1192	1201	1183
		耐アル カリ性	30日後	1183	1170	1194	1168
			60日後	1172	1175	1188	1163
		耐酸性	30日後	1180	1178	1192	1173
			60日後	1175	1177	1190	1170

【0046】

【表2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	
S i O ₂			57.0	65.2	54.8	
A l ₂ O ₃			8.6	—	3.6	
B ₂ O ₃			5.7	—	—	
M g O			1.2	—	7.6	
C a O			26.0	1	7.7	
S r O			0.1	—	7.7	
B a O			—	—	7.6	
T i O ₂			1	3.4	9.2	
Z r O ₂			—	12	1.8	
L i ₂ O			0.2	2.7	—	
N a ₂ O			0.2	12.3	—	
K ₂ O			—	3.4	—	
N b ₂ O ₅			—	—	—	
L a ₂ O ₃			—	—	—	
B a O / C a O			—	—	0.99	
S r O / C a O			0.00	—	1.00	
M g O / C a O			0.05	—	0.99	
L i ₂ O+N a ₂ O+K ₂ O			0.4	18.4	—	
MgO+CaO+SrO+BaO			27.3	1	30.6	
ガラス 繊維	紡糸温度 T _x (°C)		1187	1246	1162	
	失透温度 T _y (°C)		1039	1147	1081	
	T _x -T _y (°C)		148	99	81	
	耐アルカリ性 (%)		1.8	0.7	0.7	
	耐酸性 (%)		20.6	0.2	1.0	
	アルカリ溶出量 (mg)		<0.01	0.3	0	
	引張強度 (M P a)		1200	1000	1100	
集束剤 ／ 質量 %	メタクリルシラン		0.4	0.6	—	
	エポキシシラン		—	—	—	
	ウレイドシラン		0.3	0.4	0.2	
	アミノシラン		—	—	0.6	
	ポリエステル樹脂		—	2	—	
	エポキシ樹脂		4	2	—	
	ウレタン樹脂		—	—	4	
F R P ロ ッド	マトリックス樹脂		ビニルエス テル樹脂	ビニルエス テル樹脂	ビニルエス テル樹脂	
	引張強度 (M P a)	常 態		1225	1120	1147
		耐アル カリ性	30日後	919	1018	1065
			60日後	675	875	933
		耐酸性	30日後	1021	1029	1079
			60日後	782	909	945

【0047】

表1、2の実施例及び比較例は、以下のようにして作製した。

【0048】

まず表中のガラス組成となるように秤量し調合したガラス原料バッチを白金製坩堝に入れ、電気炉を用いて1500℃で約4時間溶融した。尚、均質なガラスを得るために、ガラス溶融の途中で攪拌棒を用いてガラス融液を攪拌した。

【0049】

その後、ガラス融液をカーボン治具に流し込むことによってガラス成形体を得た。

【0050】

次いで、上記のガラス成形体をガラス繊維製造炉に投入後、紡糸温度で紡糸した繊維径13 μ mのガラスフィラメントの表面に、表1、2に示す集束剤を、アプリケーションを用いてその付着量が0.5質量%となるように塗布し、ガラスフィラメントを800本集束したガラスストランドを、紙管に巻き取ってケーキを作製した。ケーキの外層から解舒した8本のガラスストランドを束ねてガラスロービングを作製した。さらにこのガラスロービングを23本束ねて、ビニルエステル樹脂（昭和高分子製RIPOXY R802）又はエポキシ樹脂（大日本インキ化学工業製EPICLON850）を用いて引抜成形法により、ガラス繊維の含有量が66体積%で、直径6mm、長さ40cmの丸棒状の一方向に強化した実施例1～4及び比較例1～3のFRPロッドを得た。

【0051】

表1から明らかなように、実施例1～4は、多量のZrO₂やTiO₂を含有するにもかかわらず、CaOに対するBaOのモル比、BaO/CaOが適切であるため、アルカリ金属酸化物やNb₂O₅やLa₂O₃をほとんど含有させなくても、紡糸時の失透を抑制でき、失透温度（T_Y）が紡糸温度（T_X）を超えず、その差（T_X-T_Y）が70℃以上となった。また、ZrO₂やTiO₂を多く含有しているため耐アルカリ性や耐酸性に優れ、Nb₂O₅やLa₂O₃を含有しないため、引張強度が高かった。また、アルカリ金属酸化物が2%以下であるため、アルカリ溶出が少なかった。そのため、FRPロッドは、初期の機械的強度が高く、耐

アルカリ性溶液及び耐酸性溶液に30日間又は60日間浸漬した後の機械的強度の低下が抑制されていた。

【0052】

それに対し、比較例1のガラス繊維は、 ZrO_2 を含有していないため、耐アルカリ性及び耐酸性が悪かった。そのため、比較例1のFRPロッドは、耐アルカリ性溶液及び耐酸性溶液に30日間又は60日間浸漬した後の機械的強度が著しく低下していた。比較例2のガラス繊維は、アルカリ金属酸化物を18.4%も含有しているため、ガラスからのアルカリ溶出量が多かった。そのため、比較例2のFRPロッドは、初期の機械的強度が低く、耐アルカリ性溶液及び耐酸性溶液に30日間、又は60日間浸漬した後の機械的強度も著しく低下していた。

【0053】

比較例3のガラス繊維は、実施例2と同じガラス繊維であり、耐アルカリ性や耐酸性に優れ、アルカリ溶出量が少なかったものの、集束剤中に、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂を含まず、ウレタン樹脂を含んでいたため、比較例3のFRPロッドは、初期の機械的強度が低く、耐アルカリ性溶液及び耐酸性溶液に30日間、又は60日間浸漬した後の機械的強度も著しく低下していた。

【0054】

尚、表中の各特性は、次のようにして求めた。

【0055】

紡糸温度（融液粘度が 10^3 ポイズとなる温度）は、各ガラス成形体の一部を切り出して再度白金坩堝内で加熱溶融し、白金球引き上げ法により測定した。

【0056】

失透温度は、各ガラス成形体の一部を切り出して粉碎し、 $297 \sim 500 \mu m$ の粒度にしたガラス粉末を充填した白金製の容器を温度勾配炉に入れ、16時間保持する。その後、これを取り出し、顕微鏡により析出結晶を観察し、結晶が析出した最高温度である失透温度を測定した。

【0057】

耐アルカリ性及び耐酸性は、各ガラス成形体の一部を切り出して粉碎し、 $297 \sim 500 \mu m$ の粒度にしたガラス粉末を、耐アルカリ性の場合は10質量%の

NaOH水溶液100ml中に浸漬し、耐酸性の場合は10質量%のHCl水溶液100ml中に浸漬し、80℃で16時間振とうした際の質量減少率（質量%）によって評価した。

【0058】

アルカリ溶出量は、JIS R 3502に基づいて測定した。

【0059】

ガラス繊維の引張強度は、上記したガラスストランドを用い、JIS R 3420に基づいて測定した。

【0060】

また、FRPロッドの常態での引張強度、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に40℃で30日間及び60日間浸漬した後の引張強度及び、5質量%の硫酸水溶液に40℃で30日間及び60日間浸漬した後の引張強度は、インストロン万能試験機4204を用い、室温を $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ にし、載荷速度5mm/分で測定した。尚FRPロッドは、その両端に変位制御型試験機に固定するための長さ10cmのつかみ部分を有し、そのつかみ部分の表面には、固定時の保護のため不飽和ポリエステル樹脂を被覆し、その不飽和ポリエステル樹脂の表面に滑り止めのための鉄粉を付着させてある。引張強度試験は、1条件あたり10本のFRPロッドを用い、引張強度はその平均値とした。またFRPロッドは、つかみ部分以外の中央部（20cm）のみアルカリ性溶液又は酸性溶液に浸漬した後、これらの溶液から取り出し蒸留水で洗浄後、1日間デシケータ中で乾燥させた後に強度試験に供した。

【0061】

【発明の効果】

本発明のガラス繊維は、耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくい。また、ガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性に優れるため、ガラス繊維強化樹脂の補強材として好適である。

【0062】

また本発明のガラス繊維強化樹脂は、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。

【0063】

また本発明のFRPロッドは、初期の機械的強度が低下しにくく、酸性又はアルカリ性の環境下に長時間曝されても、機械的強度が劣化しにくくなる。そのため、コンクリートの補強材として使用される鉄筋の代替材料として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 耐アルカリ性及び耐酸性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくく、樹脂との接着性が良好でガラス繊維強化樹脂の補強材として好適なガラス繊維、ガラス繊維強化樹脂及びFRPロッドを提供することにある。

【構成】 本発明のガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～2%、 BaO / CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラスからなり、表面にシランカップリング剤と、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂とを含有する集束剤が塗布されてなることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 7 5 6 9 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 2 2 4 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気硝子株式会社